



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**
⑩ **DE 42 36 562 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 36 562.7
㉑ Anmeldetag: 29. 10. 92
㉒ Offenlegungstag: 5. 5. 94

㉓ Int. Cl.⁵:
C 08 G 18/10
C 08 G 18/48
// C 08 L 75/08, C 08 J
5/12, C 08 L 21:00,
27:06, C 08 J 9/33,
9/35, C 09 J 175/08,
C 09 D 175/08

DE 42 36 562 A 1

㉔ Anmelder:
Elastogran GmbH, 49448 Lemförde, DE

㉕ Erfinder:
Oder, Gabriele, 7817 Schwarzheide, DE

㉖ Feuchtigkeithärtende Polyurethan-Einkomponenten-Bindemittel

㉗ Die Erfindung betrifft feuchtigkeithärtende Polyurethan-Einkomponenten-Bindemittel aus isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren, die einen NCO-Gehalt von 6-15 Gew.-% aufweisen und aus einem Gemisch aus einem oder mehreren difunktionellen Polyetherpolyolen, einem oder mehreren trifunktionellen Polyetherpolyolen und Isomeren des Diphenylmethandiisocyanats bestehen.

DE 42 36 562 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft lösungsmittelfreie, NCO-gruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, welche aufgrund ihrer Reaktivität gegenüber Wasser als einkomponentige Bindemittel für Partikel aller Art geeignet sind.

Es ist seit langem bekannt, daß neben Polyurethan-Zweikomponentensystemen auch einkomponentige Systeme in Form von NCO-gruppenhaltigen Präpolymeren, wie sie durch Umsetzung von Polyhydroxylverbindungen mit überschüssigen Polyisocyanaten entstehen, als Bindemittel für Partikel aller Art geeignet sind.

Diese Bindemittel dienen der Aufgabe, die Partikel unter Zuführung von Wasser formgebend miteinander zu verkleben. Sie finden bevorzugt Anwendung bei der Verklebung von Kunststoffteilchen, wie sie beim Recycling von Kunststoffen anfallen, aber auch zum Binden mineralischer bzw. natürlicher Substrate, wie z. B. Sand, Holz, Kork und ähnlichem.

Präpolymere, welche zu Partikelverbunden mit besonders günstigen physikalisch-mechanischen Kennwerten führen, werden z. B. in der DE-A 24 27 897 beschrieben. Basis dieses Bindemittel ist ein Gemisch von 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, welches jedoch wegen seiner Leichtflüchtigkeit besondere Sicherheitsvorkehrungen bei seiner Anwendung notwendig macht.

In der DE-A 28 21 001 wird dieses Problem dadurch gelöst, daß der Gehalt an freiem monomeren Toluylendiisocyanat durch Dünnschichtverdampfung gesenkt und der erforderliche Gehalt an NCO-Gruppen im Präpolymeren durch Zumischen von reinem bzw. rohem Diphenylmethandiisocyanat eingestellt wird. Auch diese Verfahrensweise ist technisch aufwendig und hat Bindemittel mit einem hohen Preis zur Folge.

Neben der Verwendung des schon genannten Isomerengemisches von Toluylendiisocyanat ist es auch üblich, Polyisocyanate der Diphenylmethanreihe als Bindemittel zu verwenden. Allerdings entstehen bei der Aushärtung mit Wasser Formteile mit hoher Härte, aber sehr geringer Elastizität, welche insbesondere für die Herstellung von Sportbodenbelägen, Fallschutzplatten u. ä. nicht geeignet sind.

Auf Basis von reinem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat hergestellte Präpolymere werden ebenfalls als Bindemittel verwendet (DE-A 38 35 832, DE-A 32 16 363). Sie besitzen jedoch sehr hohe Viskositäten, wodurch die Benetzung der zu bindenden Partikel erschwert wird. Die Folge davon sind unzureichende Haftung und ungenügende Festigkeiten. Darüber hinaus neigen Präpolymere aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat schon bei Raumtemperatur, insbesondere jedoch bei niedrigeren Temperaturen, zur Kristallisation.

Die vorgenannten NCO-gruppenhaltigen Präpolymere werden durch Umsetzung eines Überschusses der bezeichneten Polyisocyanate mit Polyetherpolyolen hergestellt, welche zwei bis drei Hydroxylgruppen besitzen. Bevorzugt werden Polyalkylenglykole, insbesondere Polypropylenglykole, verwendet.

Allen Präpolymeren auf Basis der üblicherweise beschriebenen Polyetherpolyole sind recht lange Reaktionszeiten eigen, welche besonders bei der Verwendung als Bindemittel für Gummigranulat zur Freiverlegung auf Sport- und Spielplätzen wünschenswert sind (DE-A 24 47 624, DE-A 28 21 001, JP-A 59 106 932). Die Verarbeitung dieser Bindemittel zu Formteilen ist jedoch aus ökonomischer Sicht problematisch, da selbst bei erhöhten Formtemperaturen bzw. bei der Verwendung von Wasserdampf noch sehr lange Entformzeiten erforderlich sind. In vielen Fällen, wie z. B. gemäß DE-A 24 47 625, DE-A 24 27 897 und DE-A 28 21 001, werden dem Präpolymeren vor der Vermischung mit den gewünschten Partikeln Katalysatoren, wie sie in der Polyurethanchemie üblich sind, zugesetzt. Diese Methode hat den Nachteil, daß nach der Vermischung sehr zügig gearbeitet werden muß, um den Eintrag in die Form vor Beginn der Aushärtung in der gewünschten Weise zu beenden.

Aufgabe der Erfindung ist ein einfach herstellbares NCO-gruppenhaltiges lösungsmittel- und katalysatorfreies Polyurethanpräpolymere guter Lagerstabilität mit einer für die Formteilmontage erforderlichen, über die Rezeptur einstellbaren hohen Reaktivität gegenüber Wasser bzw. Wasserdampf und mit einer Viskosität, welche bei physiologischer Unbedenklichkeit die Verwendung der Präpolymere als Bindemittel für Partikelverbunde ermöglicht.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch feuchtigkeithärtende Polyurethan-Einkomponenten-Bindemittel aus isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren mit einem NCO-Gehalt von 6—15 Gew.-%, bezogen auf die Präpolymere, bestehend aus (a) einem speziellen Gemisch aus di- und trifunktionellen Polyetherpolyolen sowie (b) einem speziellen Gemisch von Isomeren des Diphenylmethandiisocyanats.

Gegenstand der Erfindung sind somit feuchtigkeithärtende Polyurethan-Einkomponenten-Bindemittel aus isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß die Präpolymere einen NCO-Gehalt von 6—15 Gew.-%, bezogen auf die Präpolymere, aufweisen, und bestehen aus (a) einem Gemisch aus di- und trifunktionellen Polyetherpolyolen, das 60—90 Gew.-%, bezogen auf das Polyolgemisch (a), eines oder mehrerer difunktioneller Polyetherpolyole und 10—40 Gew.-%, bezogen auf das Polyolgemisch (a), eines oder mehrerer trifunktioneller Polyetherpolyole enthält, sowie (b) einem Gemisch von Isomeren des Diphenylmethandiisocyanats mit einem Gehalt von 30—50 Gew.-%, bezogen auf das Diphenylmethandiisocyanat (b), des 2,4'-Isomeren und 50—70 Gew.-%, bezogen auf das Diphenylmethandiisocyanat, des 4,4'-Isomeren und/oder höherfunktioneller Homologen des Diphenylmethandiisocyanats.

Geeignete difunktionelle Polyetherpolyole werden aus den üblichen difunktionellen Startern, wie z. B. Wasser, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol usw. und einem Gemisch von Ethylenoxid und Propylenoxid im Mengenverhältnis von 5—75 Gew.-% zu 25—95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge von Ethylenoxid plus Propylenoxid, gewonnen, wobei das Ethylenoxid in der Polyetherpolyolkette statistisch verteilt oder auch als Endblock angeordnet sein kann und die difunktionellen Polyetherpolyole eine mittlere Molmasse größer als 2000 g/Mol, bevorzugt größer als 3000 g/Mol, aufweisen.

Geeignete trifunktionelle Polyetherpolyole werden aus den üblichen trifunktionellen Startern, z. B. Glycerin, Trimethylolpropan usw., und einem Gemisch von Ethylenoxid und Propylenoxid im Mengenverhältnis von 5—75 Gew.-% zu 25—95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge von Ethylenoxid plus Propylenoxid, gewonnen.

nen, wobei das Ethylnoxid in der Polyetherpolyolkette statistisch verteilt oder auch als Endblock angeordnet sein kann und die trifunktionellen Polyetherpolyole eine mittlere Molmasse von 3000—6000 g/Mol aufweisen.

Erfindungsgemäß besteht das Polyolgemisch (a) zu 60—90 Gew.-% aus einem oder mehreren der genannten Polyetherdiole und zu 10—40 Gew.-%, bezogen auf das Polyolgemisch (a), aus einem oder mehreren der genannten Polyethertriole.

Als Reaktionspartner für das oben genannte Polyolgemisch (a) dient erfindungsgemäß ein Isomerengemisch von Diphenylmethandiisocyanat (b), wobei dieses Gemisch 30—50 Gew.-%, bevorzugt 35—45 Gew.-%, 2,4'-Isomer enthält. Geeignet sind aber auch Oligomerengemische der Diphenylmethandiisocyanatreihe, wobei diese Gemische neben den höher funktionellen Homologen ebenfalls die genannten Anteile an 2,4'-Isomerem enthalten.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Präpolymere wird (a) das Gemisch der Polyetherpolyole der erfindungsgemäßen Zusammensetzung mit (b) dem Gemisch der erfindungsgemäßen Polyisocyanate bei Temperaturen von 50—80°C vermischt und bis zum Umsatz der Hydroxylgruppen, üblicherweise etwa 2 Stunden gerührt. Die Mengen an Polyisocyanatgemisch und Polyolgemisch werden so gewählt, daß Präpolymere mit Isocyanatgehalten von 6—15 Gew.-%, bevorzugt 9—10 Gew.-%, bezogen auf das Präpolymere, entstehen.

Die nach diesem Verfahren hergestellten Präpolymere sind als feuchtigkeitshärtende Einkomponentenbindemittel für Partikel aller Art, insbesondere zur Herstellung von Formteilen, geeignet.

Ein besonderer erfindungsgemäßer Vorteil besteht darin, daß durch geeignete Auswahl der oben genannten Ausgangsstoffe die Eigenschaften der herzustellenden Präpolymere und Verbundformkörper in einem sehr weiten Bereich variiert werden können.

Als besonders vorteilhaft erweist sich die Tatsache, daß aufgrund der hohen Eigenreaktivität der erfindungsgemäßen Präpolymere keine zusätzliche Katalyse zur Erzielung kurzer Entformzeiten erforderlich ist, wobei dennoch bei sachgemäßer Lagerung unter Feuchtigkeitsausschluß eine Lagerstabilität von 6 Monaten erzielt wird.

Die erfindungsgemäß hergestellten Präpolymere sind bevorzugt als feuchtigkeitshärtende Einkomponentenbindemittel für Partikel aller Art, z. B. Gummigranulat aus Altreifen, Polyurethan — Schaumstofflocken, PVC-Granulat, Holz, Kork, Sand usw., zur Herstellung von Formteilen geeignet. Die Herstellung der Formteile erfolgt durch Vermischen der genannten Partikel mit 5—50 Gew.-%, bevorzugt 8—12 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, des Bindemittels, Einbringen in eine beliebige, auf 70—120°C beheizte Form und Verpressen unter Einleitung von Wasserdampf. Auf die Zudosierung von Wasserdampf während des Verpressens kann verzichtet werden, wenn den mit Bindemittel benetzten Partikeln vor dem Eintrag in die Form eine mindestens dem NCO-Gehalt des Bindemittels entsprechende stöchiometrische Menge Wasser zugesetzt wird.

Die mit den beschriebenen Bindemitteln hergestellten Partikelverbunde zeichnen sich durch sehr gute physikalisch-mechanische Kennwerte, insbesondere auch nach längerer Lagerung unter Einwirkung von UV-Strahlen bzw. von Wasser aus. Darüber hinaus sind die erfindungsgemäßen NCO-gruppenhaltigen Präpolymere auch zur Herstellung von Kunstharzmörteln, als Isocyanatkomponente für Zweikomponenten — Vergußmassen, als Lackrohstoffe und als Klebstoffe, insbesondere als Klebstoffe zur fugenfüllenden Verklebung von Holz und anderen, mit Restfeuchte behafteten, porösen Substraten geeignet.

Beispiel 1

Zu 540,0 g eines auf Propylenglykol gestarteten Polyetherpolyols mit einer mittleren Molmasse von 3500 g/Mol und einer Hydroxylzahl von 28,6 mgKOH/g, welches aus 81 Gew.-% Propylenoxid und 19 Gew.-% Ethylenoxid als Endblock bestand, wurden in einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer und Thermometer 100,0 g eines auf Glycerin gestarteten Polyetherpolyols mit einer mittleren Molmasse von 4000 g/Mol und einer Hydroxylzahl von 42,3 mgKOH/g gegeben, vermischt und dabei auf 80°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden 360,0 g Diphenylmethandiisocyanat, bestehend aus 60 Gew.-% 4,4'- und 40 Gew.-% 2,4'-Isomerem, zugegeben und die Reaktionsmischung 2 Stunden bei 80°C gerührt. Das so erhaltene Präpolymere wies nach 24 Stunden einen Gehalt an NCO-Gruppen von 9,9 Gew.-% und eine Viskosität von 3519 mPa · s auf.

Beispiel 2 (Vergleich)

3 Zu 650,0 g des in Beispiel 1 genannten, auf Propylenglykol gestarteten Polyetherdiols wurden unter den in Beispiel 1 genannten Bedingungen 350,0 g des genannten Diphenylmethandiisocyanatgemisches gegeben und innerhalb von 2 Stunden bei 80°C miteinander umgesetzt. Das so erhaltene Präpolymere wies nach 24 Stunden einen Gehalt an NCO-Gruppen von 9,6 Gew.-% und eine Viskosität von 3151 mPa · s auf.

Beispiel 3 (Vergleich)

Zu 625,0 g des in Beispiel 1 genannten glyceringestarteten Polyethertrioles wurden unter den in Beispiel 1 genannten Bedingungen 375,0 g des genannten Diphenylmethandiisocyanatgemisches gegeben und innerhalb von 2 Stunden bei 80°C miteinander umgesetzt.

Das so erhaltene Präpolymere wies nach 24 Stunden einen Gehalt an NCO-Gruppen von 9,5 Gew.-% und eine Viskosität von 8004 mPa · s auf.

Beispiel 4

Jeweils 50,0 g der nach Beispiel 1—3 erhaltenen Präpolymere wurden mit jeweils 450,0 g Gummigranulat aus

Altreifen innerhalb von 5 Minuten mit einem langsam laufenden Rührer vermischt. Nach Zugabe von jeweils 10,0 g Wasser wurde nochmals 3 Minuten gemischt. Die so erhaltenen Mischungen wurden in auf 120°C aufgeheizte Formen der Abmessungen 300 mm × 200 mm × 100 mm gegeben und mit einem Druck von 6 bar verpreßt. Die dabei erhaltenen Formteile wiesen folgende Eigenschaften auf:

Präpolymer nach	Entformzeit (min)	Zugfestigkeit (N/mm ²)	Bruchdehnung (%)
Beispiel 1	4	1,17	100
Beispiel 2	10	0,48	40
Beispiel 3	2	0,66	50

Patentansprüche

1. Feuchtigkeitshärtende Polyurethan-Einkomponenten-Bindemittel aus isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß die Präpolymeren einen NCO-Gehalt von 6—15 Gew.-%, bezogen auf die Präpolymeren, aufweisen und bestehen aus (a) einem Gemisch aus di- und trifunktionellen Polyetherpolyolen, das 60—90 Gew.-%, bezogen auf das Polyolgemisch (a), eines oder mehrerer difunktioneller Polyetherpolyole und 10—40 Gew.-%, bezogen auf das Polyolgemisch (a), eines oder mehrerer trifunktioneller Polyetherpolyole enthält, sowie (b) einem Gemisch von Isomeren des Diphenylmethandiisocyanats mit einem Gehalt von 30—50 Gew.-%, bezogen auf das Diphenylmethandiisocyanat (b), des 2,4'-Isomeren und 50—70 Gew.-%, bezogen auf das Diphenylmethandiisocyanat (b), des 4,4'-Isomeren und/oder höherfunktioneller Homologen des Diphenylmethandiisocyanats.

2. Feuchtigkeitshärtende Polyurethan-Einkomponenten-Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die difunktionellen Polyetherpolyole eine mittlere Molmasse von größer als 3000 g/Mol aufweisen.

3. Feuchtigkeitshärtende Polyurethan-Einkomponenten-Bindemittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die trifunktionellen Polyetherpolyole eine mittlere Molmasse von 3000—6000 g/Mol aufweisen.

4. Feuchtigkeitshärtende Polyurethan-Einkomponenten-Bindemittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch der Isomeren des Diphenylmethandiisocyanats (b) aus 35—45 Gew.-% des 2,4'-Isomeren und 55—65 Gew.-% des 4,4'-Isomeren und/oder höherfunktioneller Homologer des Diphenylmethandiisocyanats, jeweils bezogen auf die Diphenylmethandiisocyanat-Komponente (b), besteht.

5. Feuchtigkeitshärtende Polyurethan-Einkomponenten-Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die difunktionellen Polyetherpolyole aus difunktionellen Startern und Ethylenoxid und Propylenoxid im Verhältnis von 5—75 Gew.-% zu 25—95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge von Ethylenoxid plus Propylenoxid, mit Ethylenoxid in statistischer Verteilung oder als Endblock bestehen.

6. Feuchtigkeitshärtende Polyurethan-Einkomponenten-Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die trifunktionellen Polyetherpolyole aus trifunktionellen Startern und Ethylenoxid und Propylenoxid im Verhältnis von 55—75 Gew.-% zu 25—95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge von Ethylenoxid plus Propylenoxid, mit Ethylenoxid in statistischer Verteilung oder als Endblock bestehen.